

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局



(43) 国際公開日
2003年1月3日 (03.01.2003)

PCT

(10) 国際公開番号
WO 03/000590 A1

- (51) 国際特許分類⁷: C01B 31/02
(21) 国際出願番号: PCT/JP02/06235
(22) 国際出願日: 2002年6月21日 (21.06.2002)
(25) 国際出願の言語: 日本語
(26) 国際公開の言語: 日本語
(30) 優先権データ:
特願2001-193629 2001年6月26日 (26.06.2001) JP
(71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 科学
技術振興事業団 (JAPAN SCIENCE AND TECHNOL-
OGY CORPORATION) [JP/JP]; 〒332-0012 埼玉県川

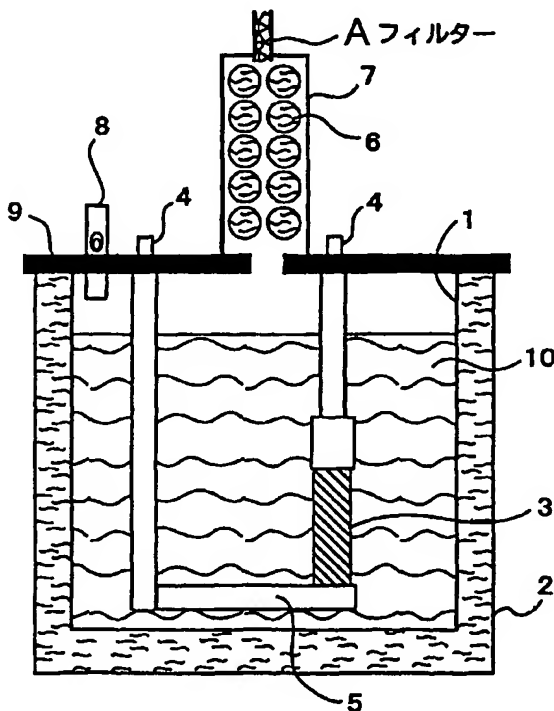
口市本町4-1-8 Saitama (JP). 独立行政法人物質・
材料研究機構 (NATIONAL INSTITUTE FOR MATE-
RIALS SCIENCE) [JP/JP]; 〒305-0047 茨城県つくば
市千現1-2-1 Ibaraki (JP).

- (72) 発明者; および
(75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 安藤 寿浩
(ANDO, Toshihiro) [JP/JP]; 〒305-0032 茨城県つく
ば市竹園3-504-102 Ibaraki (JP). 蒲生 美
香 (GAMO, Mika) [JP/JP]; 〒305-0044 茨城県つく
ば市並木2-114-103 Ibaraki (JP). 張 亜非
(ZHANG, Yafei) [CN/JP]; 〒305-0047 茨城県つくば市
千現2-12-4 Ibaraki (JP).

[続葉有]

(54) Title: METHOD AND DEVICE FOR SYNTHESIZING HIGH ORIENTATIONALLY ARRANGED CARBON NANO-TUBE BY USING ORGANIC LIQUID

(54) 発明の名称: 有機液体による高配向整列カーボンナノチューブの合成方法及びその合成装置



A ... FILTER

(57) Abstract: A method and a device for synthesizing a high orientationally arranged carbon nano-tube by using organic liquid, the method comprising the steps of depositing a film formed of metal elements on a substrate, exposing the substrate (3) having the film deposited thereon to hydrogen plasma, and heating the substrate (3) exposed to the hydrogen plasma to a specified temperature in the organic liquid (10), the device comprising a water cooling means (2) for cooling a liquid container (1) installed on the outside of the liquid container (1), a substrate holder (5) having electrodes (4) for holding the substrate (3) and flowing a current to the substrate (3), a condensing means (7) comprising water cooling pipes (6) for returning organic liquid vapor evaporated from the liquid container (1) after cooling and condensing, and a cover (9) for holding the substrate holder (5), the condensing means (7), and a valve (8) for leading N₂ gas, wherein the organic liquid (10) is sealingly held by the liquid container (1) and the cover (9), whereby a large amount of carbon nano-tube can be synthesized safely at a low cost.

[続葉有]

BEST AVAILABLE COPY

WO 03/000590 A1



(74) 代理人: 平山 一幸 (HIRAYAMA, Kazuyuki); 〒160-0022 東京都新宿区新宿2-3-10 新宿御苑ビル 6階 Tokyo (JP). 添付公開書類: 国際調査報告書

(81) 指定国 (国内): CN, KR, SG, US.

(84) 指定国 (広域): ヨーロッパ特許 (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE, TR).

2文字コード及び他の略語については、定期発行される各PCTガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語のガイダンスノート」を参照。

(57) 要約:

有機液体による高配向整列カーボンナノチューブは、基板上に金属元素からなる薄膜を堆積し、薄膜を堆積した基板(3)を水素プラズマに晒し、水素プラズマに晒した基板(3)を有機液体(10)中で一定温度に加熱して合成する。その合成装置は、液体槽(1)の外側に液体槽(1)を冷却するための水冷手段(2)と、基板(3)を保持し、かつ、基板(3)に電流を流すための電極(4)を有する基板ホルダー(5)と、液体槽(1)から蒸発する有機液体蒸気を冷却凝縮して液体槽(1)に戻す水冷パイプ(6)からなる凝縮手段(7)と、基板ホルダー(5)と凝縮手段(7)とN₂ガスを導入するバルブ(8)とを保持する蓋(9)を有し、液体槽(1)と蓋(9)で有機液体(10)を密閉して保持する構成である。この合成方法及び合成装置によれば、大量、低コスト、かつ安全にカーボンナノチューブを合成することができる。

明 細 書

有機液体による高配向整列カーボンナノチューブの合成方法 及びその合成装置

技術分野

本発明は、有機液体から整列配列したカーボンナノチューブを合成する方法及びこの方法に用いる装置並びにこの方法で製造するカーボンナノチューブに関する。

背景技術

カーボンナノチューブは、その特異な電氣的及び機械的性質により、電界放射電子源、ナノスケール電子デバイス、化学的貯蔵システム、機械的補強材などといった将来のナノテクノロジーに応用できる可能性が高い。

フラーレン生成装置において、炭素電極を用いて放電した際に生ずる陰極堆積物の中にカーボンナノチューブが発見されて以来、種々のカーボンナノチューブの合成法が提案されてきた。これらの合成法の目的は、カーボンナノチューブを大量に製造できること、また、特定の機能を有するカーボンナノチューブを合成することであった。特定の機能を有するカーボンナノチューブとは、例えば、炭化水素の触媒能力の停止機能、凝縮相電気分解機能、SiC昇華触媒機能などの機能を有するカーボンナノチューブであり、これらのナノチューブは、これらの機能に適した配向成長構造を有している。

しかしながら、これらの合成方法は、研究に使用するだけには十分な程度の収率に止まっており、工業的生産に適用できるレベルにはない。また、従来の基板に整列させたナノチューブは、基板との結合力が弱く、取り扱い難いといった課題もある。

現在、最も普及しているSiテクノロジーを使用してカーボンナノチューブを合成できれば、例えば、Si半導体プロセスに用いる原料と装置を使用して大量にかつ低コストで合成できれば、カーボンナノチューブの特異な性質を活かした

優れた機能を有するナノテクノロジー製品を低コストで大量に供給するたができる。

本発明は上記課題に鑑み、カーボンナノチューブを低コストで大量に合成する方法とこの方法に用いる装置、並びに基板に強固に、高密度に高配向に整列配列したカーボンナノチューブを提供することを目的とする。

発明の開示

上記課題を解決するために、本発明の有機液体による高配向整列カーボンナノチューブの合成方法は、基板上に金属元素からなる薄膜又は島状微粒子を堆積し、薄膜又は島状微粒子を堆積した基板を水素プラズマに晒し、水素プラズマに晒した基板を有機液体中で一定温度に加熱して合成することを特徴とする。

前記基板としては、S i 基板が好適である。

前記金属元素からなる薄膜又は島状微粒子としては、F e , C o , N i から選択される一つの元素又は複数の元素からなる薄膜が好適である。

有機液体はアルコールでも良く、例えばメタノールまたはエタノールである。また、一定温度に加熱する方法は、S i 基板に電流を流して加熱することを特徴とする。

この構成によれば、例えば、F e 元素からなる薄膜又は島状微粒子が堆積したS i 基板を高温の水素プラズマに晒すことによって、F e 薄膜がナノメートルサイズの微粒子になってS i 基板上に島状に分布すると共に、S i 基板に強固に結合して、又は島状微粒子がS i 基板に強固に結合してF e 液体微粒子を形成し、有機液体中でS i 基板に電流を流してS i 基板を高温に加熱することによって、S i 基板近傍の有機液体が非熱平衡状態の触媒反応により分解してカーボン原子が生成し、カーボン原子がF e 液体微粒子に過飽和に溶解込み、S i 基板表面の高温とS i 基板近傍の有機液体との温度勾配により、F e 液体微粒子中のカーボン原子がF e 液体微粒子の表面に析出して成長核を形成し、この成長核にF e 液体微粒子中からカーボン原子が連続的に供給されてS i 基板表面の垂直方向にカーボンナノチューブが成長する。

この方法は、半導体プロセスで普通に用いられる原料と装置を使用するので極

めて低コストで、またSi基板表面全面に亘って成長するので極めて大量に製造することができる。また、Si基板は単結晶である必要はなく、多結晶でも良いので、基板材料が低コストである。

また、この方法は、様々な種類の有機液体を使用できるから、カーボン以外の元素を含んだ、いわゆるドーブドナノチューブを合成することができる。

本発明の有機液体による高配向整列カーボンナノチューブの合成装置は、有機液体を保持する液体槽と、有機液体を有機液体の沸点未満に保持する冷却手段と、有機液体の気相を液相に戻して液体槽に戻す凝縮手段と、有機液体で基板に電流を流す電極を備えた基板保持手段と、合成装置内の空気を除去する不活性ガス導入手段と、液体槽を密閉して有機液体の気相の蒸発を防止する密閉手段とを有していることを特徴とする。

この構成によれば、有機液体の温度を沸点未満に保持することができると共に、基板温度を高温の成長温度に保持でき、高配向整列カーボンナノチューブの合成が可能になる。

また、有機液体の気相が凝縮されてもどるため原料の有機液体を無駄にすることがないと共に、有機気相と空気との混合による爆発、炎上の危険がない。

さらに、不活性ガス導入手段を有するから、液体槽中での有機気相と空気との混合による爆発、炎上の危険がない。

また、本発明の高配向整列カーボンナノチューブは、Si基板表面全面に亘って垂直、強固、かつ高密度に高配向整列配列したカーボンナノチューブである。

さらに本発明の高配向整列カーボンナノチューブは、カーボンナノチューブがカーボンナノチューブの軸方向と長さを揃えて互いに固着したことを特徴とする高配向整列カーボンナノチューブである。

この構成によれば、Si基板表面の全面に亘って、垂直、強固かつ高密度に高配向整列配列しているので、デバイス等に加工しやすい。

また、カーボンナノチューブの軸方向と長さを揃えて互いに固着したカーボンナノチューブは、デバイス等に加工することが容易である。

本発明によれば、低コストでカーボンナノチューブを合成でき、従って、カーボンナノチューブの特異な性質を活かした優れた機能を有するナノテクノロジー

製品を低コストで大量に供給することが可能になる。

図面の簡単な説明

本発明は、以下の詳細な説明及び本発明の幾つかの実施の形態を示す添付図面に基づいて、より良く理解されるものとなろう。なお、添付図面に示す実施の形態は本発明を特定又は限定することを意図するものではなく、単に本発明の説明及び理解を容易とするためだけに記載されたものである。

図中、

図 1 は、本発明の有機液体による高配向整列カーボンナノチューブの合成装置の構成を示す図である。

図 2 は、本発明の有機液体を用いたカーボンナノチューブの合成におけるカーボンナノチューブの成長メカニズムを示す図である。

図 3 は、合成したカーボンナノチューブの SEM (Scanning Electron Microscope) 像を示す図である。

図 4 は、合成したカーボンナノチューブの高分解能透過電子線顕微鏡 (HRTM) 像を示す図である。

図 5 は、合成したカーボンナノチューブの高分解能透過電子顕微鏡像を示す他の図である。

図 6 は、エタノール中の Si 基板上に成長したカーボンナノチューブの HRTM 像を示す図である。

図 7 は、水素プラズマ中処理を行わずに合成した場合のカーボンナノチューブの SEM 像を示す図である。

発明を実施するための最良の形態

以下、本発明を好適な実施の形態について図面を参照して詳細に説明する。

始めに、本発明の有機液体による高配向整列カーボンナノチューブの合成装置を説明する。

図 1 は、本発明の有機液体による高配向整列カーボンナノチューブの合成装置の構成を示す図である。この合成装置は、液体槽 1 の外側に液体槽 1 を冷却する

ための水冷手段 2 と、基板 3 を保持し、かつ、基板 3 に電流を流すための電極 4 を有する基板ホルダー 5 と、液体槽 1 から蒸発する有機液体蒸気を冷却凝縮して液体槽 1 に戻す水冷パイプ 6 からなる凝縮手段 7 と、基板ホルダー 5 と凝縮手段 7 と N₂ ガスを導入するバルブ 8 とを保持する蓋 9 を有し、液体槽 1 と蓋 9 で有機液体 10 を密閉して保持する構成である。

この装置によれば、有機液体の温度を沸点未満に保持することができると共に、基板温度を高温の成長温度に保持でき、カーボンナノチューブの合成が可能になる。また、有機液体の気相が凝縮されてもどるため原料の有機液体を無駄にすることがなく、さらに有機気相と空気との混合による爆発、炎上の危険がない。また、不活性ガス導入手段を有するから、液体槽中での有機気相と空気との混合による爆発、炎上の危険がない。

次に、基板が Si であり、金属原子からなる薄膜が Fe 薄膜であり、有機液体がメタノールの場合を例にとって、また、図 1 に示した合成装置を使用する場合の、本発明の有機液体による高配向整列カーボンナノチューブの合成方法を説明する。

導電性を有する Si 基板を洗浄し、Fe 薄膜を堆積する。堆積手段は、例えば、Ar 中のスパッターでもよい。堆積する Fe 薄膜の厚さは、合成するナノチューブの径と密度を決定するので目的に合わせて Fe 薄膜の厚さを選択する。

次に、Fe 薄膜を堆積した Si 基板を、水素プラズマに晒して 850℃ に加熱する。このプラズマ処理によって、Fe 薄膜が液体微粒子になって Si 基板上に島状に分布すると共に、Si 基板に強固に結合する。また、水素プラズマに晒すことによって、液体微粒子の径及び分布が均一になる。

続いて、水素プラズマ処理を行った Si 基板を、図 1 で示した合成装置の基板ホルダー 5 に配置し、メタノール 10 を満たし、N₂ ガスをバルブ 8 を介して導入し、合成装置内の残留空気を N₂ ガスで置換する。

そして、電極 4 を介して Si 基板に電流を流して加熱する。最初、基板温度が 930℃ になる電流を流し、合成中もこの電流値に保つ。Si 基板表面からメタノールのガスからなる気泡が発生すると共に、Si 基板表面がこの気泡によって覆われる。この際、メタノール 10 の温度をメタノールの沸点以下に保つことが

必要であり、水冷手段2を用いて冷却する。また気相のメタノールを凝縮手段7により液体に戻し、液体槽1に戻す。

所望のカーボンナノチューブの長さに応じた一定時間、合成装置を上記の状態に保つことにより、カーボンナノチューブが合成される。

本発明のカーボンナノチューブの成長メカニズムは以下のように考えられる。基板がSiであり、金属原子からなる薄膜がFe薄膜であり、有機液体がメタノールの場合を例にとって説明する。

図2は、本発明の有機液体による高配向整列カーボンナノチューブの合成におけるカーボンナノチューブの成長メカニズムを示す図である。図において、Si基板3の表面は約900℃の高温であり、一方、Si基板3の表面に隣接するメタノールは約60℃である。また、Si基板3の表面は、メタノールのガス21で覆われており、Si基板表面から液体に向かって急激な温度勾配が存在する。この急激な温度勾配とFeの触媒作用とにより、メタノールガス21中で特異な熱分解反応が生じ、Fe液体微粒子22に溶け込むカーボン原子が生成するものと考えられる。すなわち、非熱平衡状態におけるFeの触媒反応によりカーボン原子が生成する。

生成したカーボン原子がFe液体微粒子22に過飽和に溶け込み、Si基板表面の温度勾配により、Fe液体微粒子22中のカーボン原子がFe液体微粒子22の表面に析出して成長核を形成し、この成長核にFe液体微粒子22中からカーボン原子が連続的に供給されてカーボンナノチューブ23が成長する。

次に、実施例1を示す。

本例では、高純度メタノール(99.7%)を有機液体として用いた。低抵抗(0.002Ωcm)Si(100)面方位、寸法10×20×1mm³の基板を用いた。Si基板は、アセトン中で超音波洗浄し、3%フッ酸溶液でエッチングして洗浄した。

Si(100)基板表面に、Arガスによるスパッタ法で25nm厚のFe薄膜を堆積し、基板温度850℃、20分の水素プラズマ中処理を行い、Fe薄膜の基板への付着力を高め、かつ、カーボンナノチューブの核生成のためのFe微粒子を形成した。

このSi基板を、図1の基板ホルダー3に配置し、直流電流を流して930℃に加熱した。多数の泡が生成し、メタノール液表面に上昇し、Si基板表面はこの泡で覆われた。液体槽1中のメタノールの温度は約60℃に上昇した。冷却手段2は、メタノールの温度を沸点よりも低くするために必要であり、また、蒸発したメタノールを回収するために凝縮手段7が必要である。Si基板温度は、光学放射温度計を使用し、焦点を基板表面に合わせて測定した。Si基板に流す電流は成長中一定に保った。基板温度は、カーボンナノチューブの長さが長くなるに従ってゆっくりと減少することが観測された。

図3は、合成したカーボンナノチューブのSEM (Scanning Electron Microscope) 像を示す図である。図3(a)は、劈開したカーボンナノチューブ層を斜め上方から撮影したSEM像であり、図の上方の平坦部分はカーボンナノチューブ層の上面であり、図の下方の筋状の部分はSi基板に垂直に密集して成長したカーボンナノチューブ層の側面である。図から明らかなように、同一の長さのカーボンナノチューブが軸方向を揃え、Si基板に垂直に、かつSi基板全面に亘って高密度に成長していることがわかる。

図3(b)はSi基板から剥がしたカーボンナノチューブのSEM像である。図に見られるように、カーボンナノチューブをSi基板から剥がすと、カーボンナノチューブがチューブの軸方向と長さを揃えて互いにくっつき、カーボンナノチューブの束のようになる。またカーボンナノチューブ先端が寄り集まって平坦な断面を形成する。肉眼で見ると黒い固まりのように見える。Si基板上のカーボンナノチューブは、硬い物質で引っ掻くなど、力を加えなければ剥がれることがない。

ナノチューブの軸方向の成長速度は、基板温度の上昇と共に増大した。ナノチューブの長さは、成長時間の増加と共に長くなった。SEM装置に付属するEDX (Energy Dispersive X-ray) 測定装置によって、カーボンナノチューブの化学成分はカーボンのみであることが確認された。図から明らかなように、本発明の合成方法によれば、非常に高密度に、かつ軸方向を揃えたカーボンナノチューブの束が得られる。

図4は、カーボンナノチューブの高分解能透過電子線顕微鏡 (HRTEM) 像

を示す図である。図4から明らかなように、カーボンナノチューブは、基本的にただただ一様な中空多層ナノチューブである。多層ナノチューブの各層の間隔は0.34 nmであった。大部分のカーボンナノチューブの径はナノチューブの長さ方向全体に亘ってほぼ一定であるが、いくらか、ナノチューブの長さ方向で変化している。カーボンナノチューブの外径は20 nmを分布の中心として13 nmから26 nmの範囲に分布していた。カーボンナノチューブ半径の、チューブ壁の厚み、すなわち殻の厚みに対する比は、約1.2から2.1であった。いくらかの格子不整及び格子欠陥がチューブ壁の縁と表面に見いだされた。これは、Si基板表面の不均一な触媒反応によって生ずるラジカル酸素によるものと考えられる。

図5は、カーボンナノチューブの高分解能透過電子顕微鏡像を示す他の図である。図に示すように、カーボンナノチューブの先端は、ほぼ継ぎ目なしのキャップによって閉じられている。なお、図に見られる黒斑は、Feであることが確認されており、カーボンナノチューブのいくつかには、このように、チューブの先端付近にSi基板表面のFeが検出された。カーボンナノチューブの根本は基板表面上にあり、この部分の形状は開口チューブになっている。

次に、実施例2を示す。

温度を変えるだけで、他の合成条件は実施例1と同一にして、メタノールに変えてエタノールでもカーボンナノチューブを形成することができた。エタノール中でのSi基板温度を860℃、エタノールの温度は70℃に保持した。

図6は、70℃に保持されたエタノール中のSi基板表面に成長したカーボンナノチューブのHRTEM像を示す図である。図6から明らかなように、形成したカーボンナノチューブは、ほとんど中空の多層ナノチューブであった。カーボンナノチューブの半径のチューブの殻の厚さに対する比は2.2から5.8であった。カーボンナノチューブの先端は、実施例1のカーボンナノチューブと同様にほぼ継ぎ目なしのキャップで閉じられていた。

次に、Fe薄膜の触媒としての機能を証明する実施例を示す。

すなわち、Fe薄膜を形成しないSi基板を用いて、実施例1と同様に、メタノール中で合成を行ったが、カーボンナノチューブは成長しなかった。この結果

から、F eの触媒としての役割を確認した。

次に、水素プラズマ中処理の有効性を証明する実施例を示す。

S i基板上にF e薄膜を形成した後、水素プラズマ中処理を行わずに、メタノール中で実施例1と同様に合成した。

図7は、水素プラズマ中処理を行わずに合成した場合のカーボンナノチューブのS E M像を示す図である。図から明らかなように、F eを堆積後、水素プラズマ中処理無しにカーボンナノチューブの合成をした場合には、合成されたカーボンナノチューブの配列が不規則になり、また、直径がより広い範囲に分布するようになった。全てのカーボンナノチューブが基板上に様々な曲がり方をして横たわり、それらのいくつかは互いにくっついて梁のようになった。このことから、水素プラズマ中処理が、S i基板に垂直に成長し、かつ均一の系を有するカーボンナノチューブを合成するために有効であることがわかる。

メタノールとエタノールはもっとも一般的な有機液体の内の二つである。これらは、それぞれ、64.96℃と78.5℃の沸点を持つ無色な液体である。これらの空気との混合体は爆発し、またほとんど無色の炎で燃える。しかしながら、高温基板が有機液体中に沈められており、高温基板が大気と接することがなければ、有機液体は安全である。本発明者らの設計したこのシステムは、気相の凝縮と、冷却水を使用することにより、槽の温度を有機液体の沸騰温度よりも低く押さえることにより、安全性を確実なものにしている。

この実施例においては、メタノールとエタノールについてのみ示したが、これにとどまらず、他の有機液体を用いれば、様々な種類のカーボンナノチューブ及びカーボン以外の元素を構成元素とするカーボンナノチューブを作り出すことができることは明らかである。

本発明の有機液体による高配向整列カーボンナノチューブの合成方法は、いくつかの重要な特徴を有している。

第1に、カーボンナノチューブは非熱平行条件における触媒反応によって形成されており、また、カーボンナノチューブの成長端は、有機液体中で温度が制御できる基板表面のカーボンナノチューブの根元であることである。

第2に、液体が基板を囲んでいるために、カーボンナノチューブの根元である

基板表面の垂直方向に大きな温度勾配が生じ、この大きな温度勾配が、基板表面に垂直方向にカーボンナノチューブを成長させる重要な原動力となっていると考えられることである。

第3に、本発明の合成方法は非常に簡単であり、大面積に亘って高配向整列配列したカーボンナノチューブが得られるのみならず、液体源に他の元素を導入し、他の元素がドーピングされたナノチューブを合成することも可能なことである。また、本発明のカーボンナノチューブは中空であり、毛管現象を利用して物質を満たすことができる。

産業上の利用可能性

以上の説明から理解されるように、本発明の有機液体による高配向整列カーボンナノチューブの合成方法によれば、高配向に整列したカーボンナノチューブを低コストで大量に合成することができる。また、本発明の合成方法は、現在の種々のSiテクノロジーに適合するものであり、従って、工業的に大量生産をすることができる。本発明では、真空を必要とせず、ガスを必要としない方法であるので工業生産向きであり、また、様々な種類のナノチューブ及びナノチューブ層を合成するための基礎技術になり、特に、中空ナノチューブ及びドーピングしたナノチューブを作るうえで極めて重要な技術である。

また、本発明の有機液体による高配向整列カーボンナノチューブの合成装置によれば、大量、低コスト、かつ安全にカーボンナノチューブを合成することができる。

さらに、本発明による高配向整列カーボンナノチューブは、高密度に高配向整列配列したカーボンナノチューブ束として合成でき、カーボンナノチューブを必要とする各種製品に使用する場合、極めて使用しやすいなど、種々の優れた効果を奏することができる。

請 求 の 範 囲

1. 基板上に金属元素からなる薄膜又は島状微粒子を堆積し、薄膜又は島状微粒子を堆積した基板を水素プラズマに晒し、水素プラズマに晒した基板を有機液体中で一定温度に加熱して合成することを特徴とする、有機液体による高配向整列カーボンナノチューブの合成方法。

2. 前記基板はSi基板であることを特徴とする、請求項1に記載の有機液体による高配向整列カーボンナノチューブの合成方法。

3. 前記金属元素からなる薄膜又は島状微粒子は、Fe, Co, Niから選択される一つの元素又は複数の元素からなる薄膜又は島状微粒子であることを特徴とする、請求項1に記載の有機液体による高配向整列カーボンナノチューブの合成方法。

4. 前記有機液体はアルコールであることを特徴とする、請求項1に記載の有機液体による高配向整列カーボンナノチューブの合成方法。

5. 前記アルコールはメタノールまたはエタノールであることを特徴とする、請求項1に記載の有機液体による高配向整列カーボンナノチューブの合成方法。

6. 前記一定温度に加熱する際、Si基板に電流を流して加熱することを特徴とする、請求項1に記載の有機液体による高配向整列カーボンナノチューブの合成方法。

7. 有機液体を保持する液体槽と、有機液体を有機液体の沸点未満に保持する冷却手段と、有機液体の気相を液相に戻して液体槽に戻す凝縮手段と、有機液体中の基板に電流を流す電極を備えた基板保持手段と、合成装置内の空気を除

去する不活性ガス導入手段と、上記液体槽を密閉して有機液体の気相の蒸発を防止する密閉手段とを有していることを特徴とする、高配向整列カーボンナノチューブの合成装置。

8. Si基板表面全面に亘って垂直、強固かつ高密度に整列配列していることを特徴とする、高配向整列カーボンナノチューブ。

9. カーボンナノチューブが該カーボンナノチューブの軸方向と長さを揃えて互いに固着したことを特徴とする、高配向整列カーボンナノチューブ。

図 1

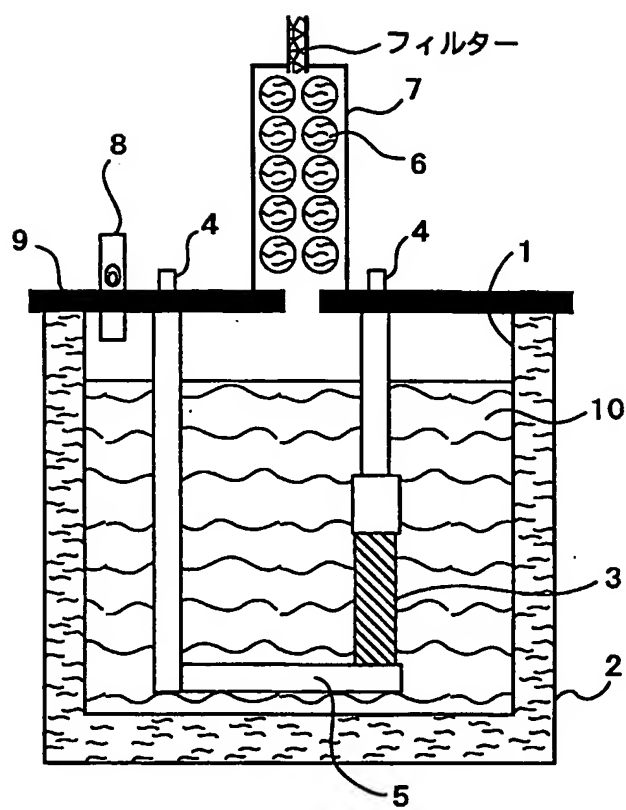


図 2

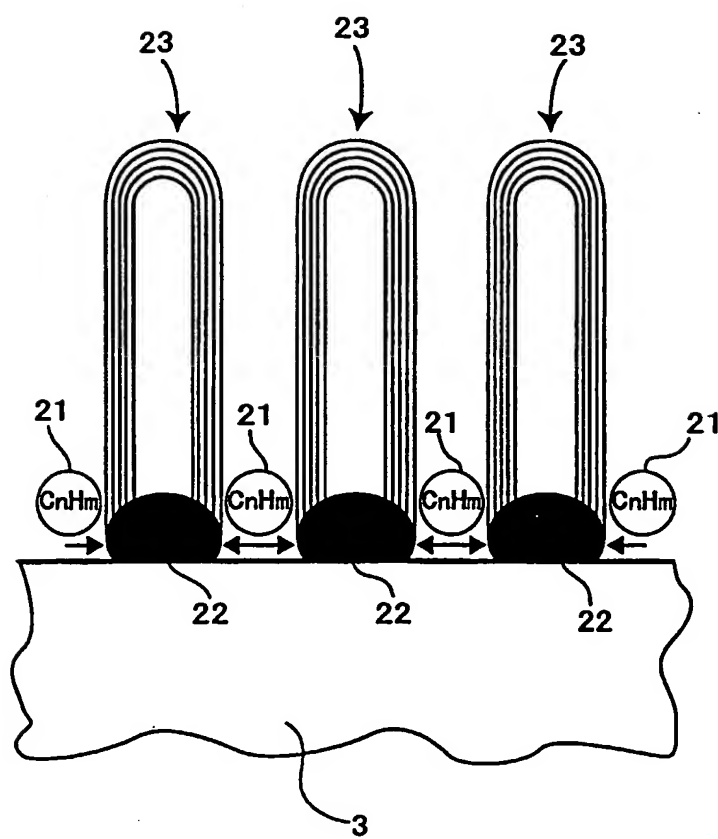


図 3

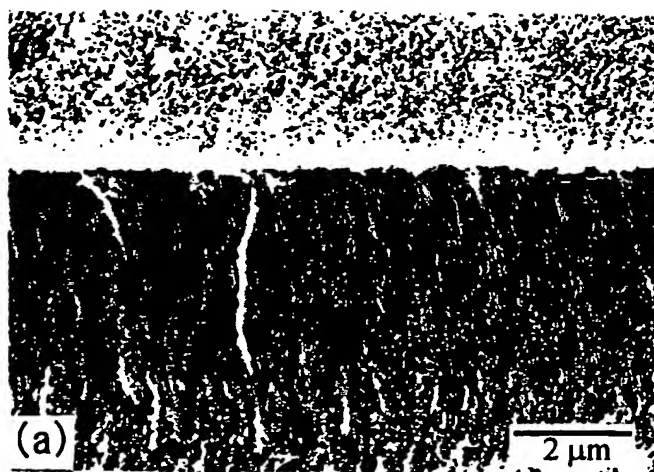


図 4

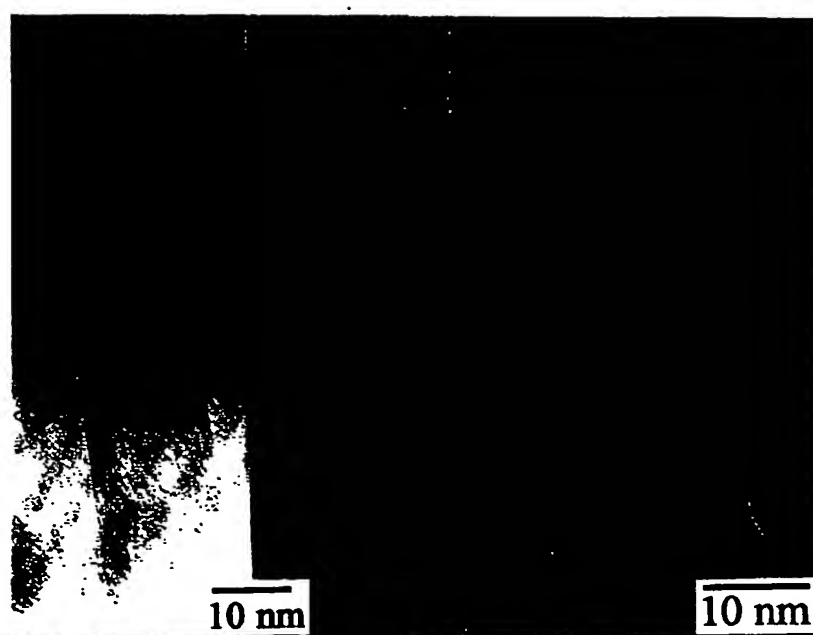


図 5

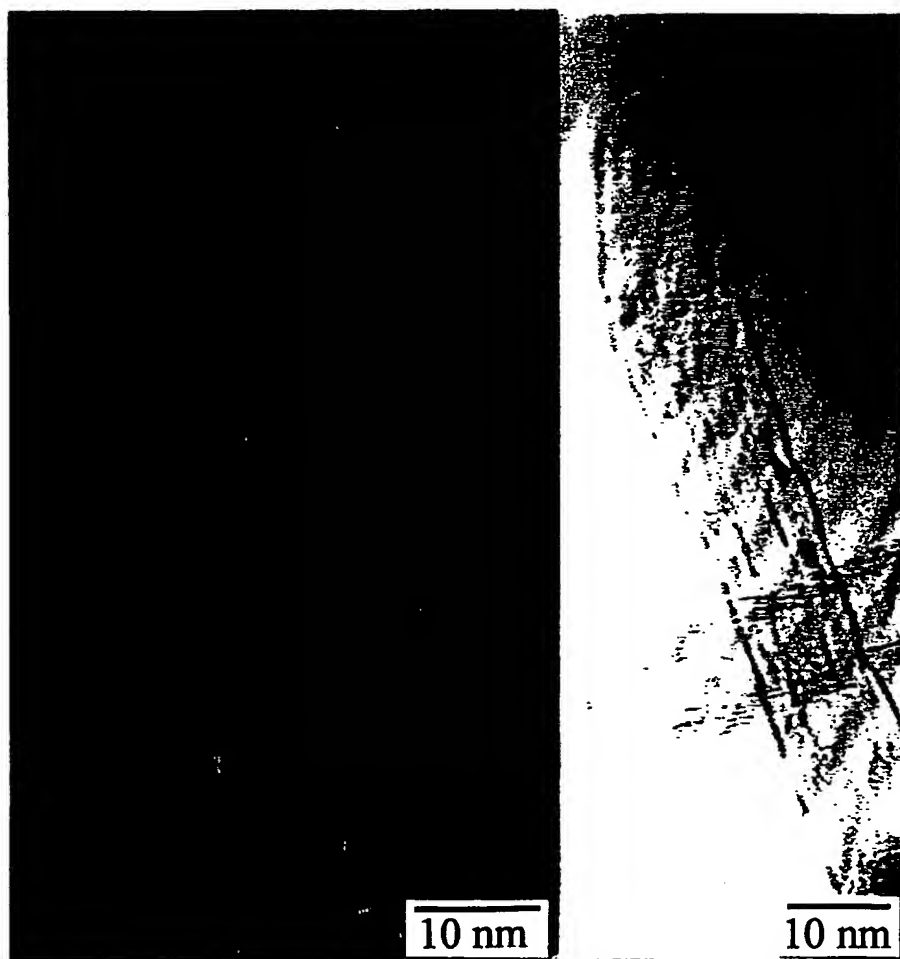


図 6

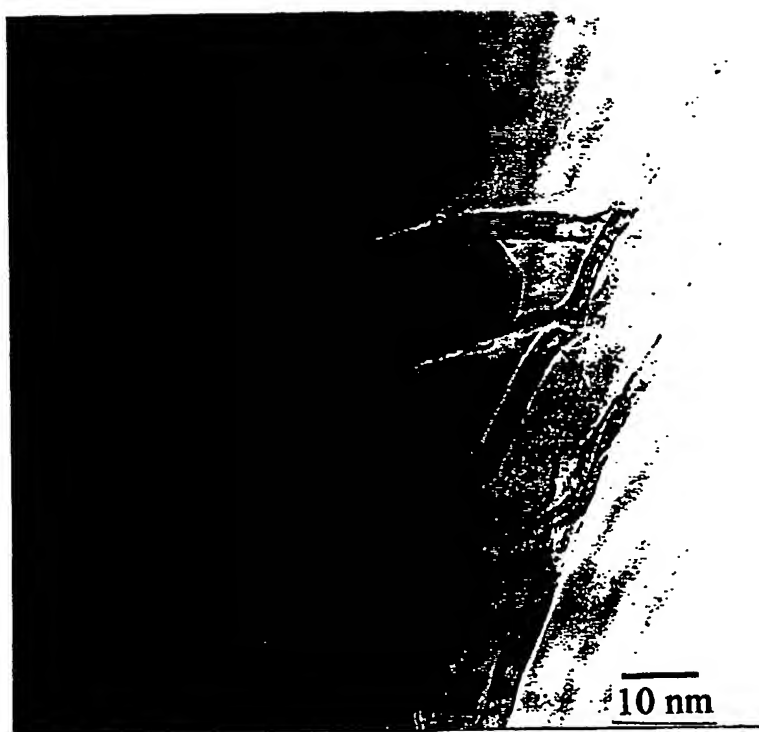


図 7



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP02/06235

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
Int.Cl⁷ C01B31/02

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl⁷ C01B31/02, D01F9/127

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho 1926-1996 Toroku Jitsuyo Shinan Koho 1994-2002

Kokai Jitsuyo Shinan Koho 1971-2002 Jitsuyo Shinan Toroku Koho 1996-2002

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

Web of Science, INSPEC, JOIS :

(methanol+ethanol+alcohol+liquid+solution)*nanotube, nanotube*film

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

| Category* | Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages | Relevant to claim No. |
|-----------|---------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----------------------|
| A | KLARA HERNADI et al., Production of nanotubes by the catalytic decomposition of different carbon-containing compounds, Applied Catalysis A: General, 2000, Vol.199, pages 245 to 255 | 1-7 |
| X | WO 99/65821 A1 (The Research Foundation of State University of New York), 23 December, 1999 (23.12.99), Example 2; Figs. 5A, 5B; Claim 11 & EP 1089938 A1 & JP 2002-518280 A | 8, 9 |
| X | M. KUSUNOKI et al., Formation of self-aligned carbon nanotube films by surface decomposition of silicon carbide, Philosophical Magazine Letters, 1999, Vol.79, No.4, pages 153 to 161 | 9 |

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C.
 ☐ See patent family annex.

| | |
|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| * Special categories of cited documents: | "I" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention |
| "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance | "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone |
| "E" earlier document but published on or after the international filing date | "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art |
| "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified) | "&" document member of the same patent family |
| "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means | |
| "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed | |

Date of the actual completion of the international search
20 September, 2002 (20.09.02)Date of mailing of the international search report
08 October, 2002 (08.10.02)Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP02/06235

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

| Category* | Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages | Relevant to claim No. |
|-----------|---------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----------------------|
| P,X | YAFEI ZHANG et al., A Novel Synthesis Method for Aligned Carbon Nanotubes in Organic Liquids, Jpn. J.Appl.Phys., April 2002, Vol.41, pages L408 to L411 | 1-9 |

| | | |
|------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|--------------------------------------|
| A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC)) | | |
| Int. Cl ⁷ C01B31/02 | | |
| B. 調査を行った分野 | | |
| 調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC)) | | |
| Int. Cl ⁷ C01B31/02, D01F9/127 | | |
| 最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの | | |
| 日本国実用新案公報 1926-1996年 日本国公開実用新案公報 1971-2002年 日本国登録実用新案公報 1994-2002年 日本国実用新案登録公報 1996-2002年 | | |
| 国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語) | | |
| Web of Science, INSPEC, JOIS : (methanol+ethanol+alcohol+liquid+solution)*nanotube nanotube*film | | |
| C. 関連すると認められる文献 | | |
| 引用文献の カテゴリー* | 引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示 | 関連する 請求の範囲の番号 |
| A | KLARA HERNADI et al, Production of nanotubes by the catalytic decomposition of different carbon-containing compounds, Applied Catalysis A: General, 2000, Vol.199, p. 245-255 | 1-7 |
| X | WO 99/65821 A1 (THE RESEARCH FOUNDATION OF STATE UNIVERSITY OF NEW YORK) 1999.12.23, Example 2, Fig.5A, Fig.5B, Claim 11 & EP 1089938 A1, & JP 2002-518280 A | 8、9 |
| <input checked="" type="checkbox"/> C欄の続きにも文献が列挙されている。 <input type="checkbox"/> パテントファミリーに関する別紙を参照。 | | |
| * 引用文献のカテゴリー 「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの 「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの 「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す) 「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献 「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願日の後に公表された文献 「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの 「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの 「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの 「&」 同一パテントファミリー文献 | | |
| 国際調査を完了した日 | 20.09.02 | 国際調査報告の発送日 |
| 国際調査機関の名称及びあて先 | | |
| 日本国特許庁 (ISA/J P) 郵便番号 100-8915 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号 | | 特許庁審査官 (権限のある職員) 宮澤 尚之 |
| | | 4G 3028 電話番号 03-3581-1101 内線 3416 |

| C (続き) . 関連すると認められる文献 | | |
|-----------------------|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|------------------|
| 引用文献の カテゴリー* | 引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示 | 関連する 請求の範囲の番号 |
| X | M. KUSUNOKI et al, Formation of self-aligned carbon nanotube films by surface decomposition of silicon carbide, PHILOSOPHICAL MAGAZINE LETTERS, 1999, Vol.79, No.4, p.153-161 | 9 |
| P X | YAFEI ZHANG et al, A Novel Synthesis Method for Aligned Carbon Nanotubes in Organic Liquids, Jpn. J. Appl. Phys., April 2002, Vol.41, p.L408-L411 | 1 - 9 |

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ BLACK BORDERS
- ☐ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- ☒ FADED TEXT OR DRAWING
- ☒ BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING
- ☐ SKEWED/SLANTED IMAGES
- ☐ COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS
- ☐ GRAY SCALE DOCUMENTS
- ☐ LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT
- ☒ REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY
- ☐ OTHER: _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.